

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 116 780 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

18.07.2001 Patentblatt 2001/29

(51) Int Cl.⁷: C10L 1/14, C10L 10/04

(21) Anmeldenummer: 00128082.5

(22) Anmeldetag: 21.12.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Clariant GmbH

65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

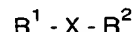
- Krull, Mattias, Dr.
46147 Oberhausen (DE)
- Reimann, Werner, Dr.
65929 Frankfurt (DE)

(30) Priorität: 11.01.2000 DE 10000650

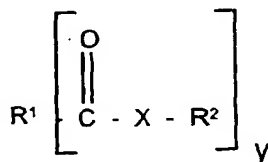
30.09.2000 DE 10048682

(54) Mehrfunktionelles Additiv für Brennstofföle

(57) Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung von Kaltfließ- und Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, bestehend aus



A) 5 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils der Formel



und/oder

worin R¹ einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR³, O oder S, y = 1, 2, 3 oder 4, R² Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R³ einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder C₁-C₂₀-Alkyl bedeutet,

B) 5 bis 95 Gew.-% eines Terpolymers, enthaltend 10 bis 35 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Carbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen, 1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen, und Struktureinheiten aus Ethylen ad 100 mol-% mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 20 bis 10.000 mPas.

EP 1 116 780 A1

B schreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv für Brennstofföle, enthaltend Ethylen/Vinylester-Terpolymere und amphiphile, schmierverbessernde Zusätze, sowie dessen Verwendung zur Verbesserung von Kaltfließ- und Schmier-

eigenschaften der so additivierten Öle.
[0002] Mineralöle und Mineralöldestillate, die als Brennstofföle verwendet werden, enthalten im allgemeinen 0,5 Gew.-% und mehr Schwefel, der bei der Verbrennung die Bildung von Schwefeldioxid verursacht. Um die daraus resultierenden Umweltbelastungen zu vermindern, wird der Schwefelgehalt von Brennstoffölen immer weiter abgesenkt. Die Einführung der Dieseltreibstoffe betreffenden Norm EN 590 schreibt in Deutschland zur Zeit einen maximalen Schwefelgehalt von 500 ppm vor. In Skandinavien kommen bereits Brennstofföle mit weniger als 50 ppm und in Ausnahmefällen mit weniger als 10 ppm Schwefel zur Anwendung. Diese Brennstofföle werden in der Regel dadurch hergestellt, dass man die aus dem Erdöl durch Destillation erhaltenen Fraktionen hydrierend raffiniert. Bei der Entschwefelung werden aber auch andere Substanzen entfernt, die den Brennstoffölen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Zu diesen Substanzen zählen unter anderem polyaromatische und polare Verbindungen.

[0003] Es hat sich nun aber gezeigt, dass die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften von Brennstoffölen mit zunehmendem Entschwefelungsgrad schlechter werden. Oftmals sind diese Eigenschaften so mangelhaft, dass an den vom Kraftstoff geschmierten Materialien, wie z.B. den Verteiler-Einspritzpumpen von Dieselmotoren schon nach kurzer Zeit mit Fraßerscheinungen gerechnet werden muss. Die mittlerweile in Skandinavien vorgenommene weitere Absenkung des 95 %-Destillationspunkts auf unter 370°C, teilweise auf unter 350°C oder unter 330°C verschärft diese Problematik weiter.

[0004] Im Stand der Technik sind daher Ansätze beschrieben, die eine Lösung dieses Problems darstellen sollen (sogenannte Lubricity-Additive).

[0005] EP-A-0 764 198 offenbart Additive, die die Schmierwirkung von Brennstoffölen verbessern, und die polare Stickstoffverbindungen auf Basis von Alkylaminen oder Alkylammoniumsalzen mit Alkylresten von 8 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten.

[0006] EP-A-0 743 974 offenbart die Verwendung von Mischungen aus Lubricity-Additiven (Ester mehrwertiger Alkohole und Carbonsäuren mit 10 bis 25 C-Atomen bzw. Dicarbonsäuren) und Fließverbesserern aus Ethylen/ungesättigte Ester-Copolymeren zur synergistischen Verbesserung der Schmierwirkung von hochentschwefelten Ölen.

[0007] EP-A-0 807676 offenbart die Verwendung einer Mischung aus einem Carbonsäureamid und einem Kaltfließverbesserer und/oder einen aschefreien Dispergator zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von schwefelarmen Brennstofföl.

[0008] EP-A-0 680 506 offenbart die Verwendung von Estern von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen als schmierfähigkeitsverbessernden Zusatz zu Brennstoffölen.

[0009] Die Verwendung von Kaltfließverbesserern in Brennstoffölen ist erforderlich, da Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteidestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen langkettiger Paraffine (Wachse) gelöst enthalten. Bei niedrigen Temperaturen scheiden sich diese Paraffine als plättchenförmige Kristalle ab, teilweise unter Einschluss von Öl. Hierdurch wird die Fließfähigkeit der Rohöle und der aus ihnen gewonnenen Destillate erheblich beeinträchtigt. Es treten Feststoffablagerungen auf, die häufig zu Störungen bei Gewinnung, Transport und Einsatz der Mineralöle und Mineralölprodukte führen. So kommt es bei niedrigen Umgebungstemperaturen, z.B. in der kalten Jahreszeit u.a. bei Dieselmotoren und Feuerungsanlagen zu Verstopfungen der Filter, die eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindern und schließlich in einer Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr resultieren. Auch das Fördern der Mineralöle und Mineralölprodukte durch Rohrleitungen über größere Entfernungen kann z.B. im Winter durch das Ausfallen von Paraffinkristallen beeinträchtigt werden.

[0010] Es ist bekannt, das unerwünschte Kristallwachstum durch geeignete Zusätze zu unterbinden und damit einem Anstieg der Viskosität der Öle entgegenzuwirken. Solche Zusätze, sie sind unter der Bezeichnung Stockpunktniedriger bzw. Fließverbesserer bekannt, verändern Größe und Form der Wachskristalle und wirken damit einem Anstieg der Viskosität der Öle entgegen.

[0011] EP-A-0 807 642 offenbart Kaltfließverbesserer auf Basis von Terpolymeren, die Struktureinheiten von Ethylen, Vinylacetat und 4-Methylpenten-1 enthalten, EP-A-807 643 solche auf Basis von Ethylen, Vinylacetat und Norbornen.

[0012] Es hat sich gezeigt, dass in schwefelarmen und paraffinreichen Ölen die synergistischen Additivkombinationen des Standes der Technik insbesondere bei dem in der Praxis zunehmend an Bedeutung gewinnenden Cold Blended Ölen führen. Dabei kommt es oftmals zu einer Beeinträchtigung der Schmierwirkung durch den Fließverbesserer und die Öle zeigen nicht die von den Komponenten erwarteten Eigenschaften. Dies wird z.B. im Fall der Additive nach EP-A-0 743 974 durch die schlechte Löslichkeit ihrer Fließverbesserer-Komponente verursacht, wodurch es zur Verstopfung von Kraftstofffiltern kommen kann. Vermutlich werden die Schmierstoffe von den schwerer löslichen Bestandteilen des Fließverbesserers absorbiert.

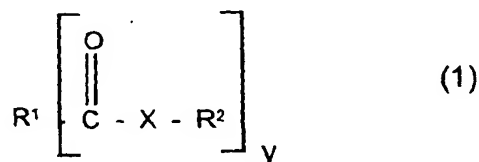
[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Additivkombinationen zu finden, die in weitgehend von Schwefel

und aromatischen Verbindungen befreiten Mitteldestillaten zu einer Verbesserung der Schmierwirkung führen. Gleichzeitig sollen diese Additive auch einen Anteil als Kaltfließverbesserer enthalten, der in den genannten Ölen löslich und als solcher wirksam ist, und der die Wirkung des Lubricity-Additivs unterstützt, und umgekehrt.

[0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Additive, die neben schmierverbessernden Amphiphilen Terpolymere aus Ethylen, Vinylestern und bestimmten Olefinen enthalten, die geforderten Eigenschaften aufweisen.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung von Kaltfließ- und Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, bestehend aus

A) 5 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils der Formel (1)



und/oder



worin R^1 einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH, NR^3 , O oder S, $y = 1, 2, 3$ oder 4, R^2 Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R^3 Wasserstoff, einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet,

B) 5 bis 95 Gew.-% eines Terpolymers, enthaltend 3 bis 18 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Carbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen, 0,5 bis 10 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen, und Struktureinheiten aus Ethylen ad 100 mol-% mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 20 bis 10.000 mPas.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, die die genannten Additive enthalten.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Additive zur gleichzeitigen Verbesserung der Schmier- und Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen.

[0018] Bevorzugte Anteile von A) und B) liegen zwischen 10 und 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% und speziell 40 bis 60 Gew.-%.

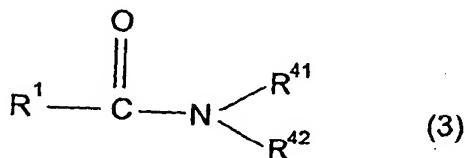
[0019] Das öllösliche Amphiphil (Komponente A) umfasst vorzugsweise einen Rest R^1 mit 5 bis 40, insbesondere 12 bis 35 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist R^1 linear oder verzweigt und enthält bei linearen Resten 1 bis 3 Doppelbindungen. Der Rest R^2 weist bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatome auf und kann durch Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome unterbrochen sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe der Kohlenstoffatome von R^1 und R^2 mindestens 10, insbesondere mindestens 15. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform trägt die Komponente A 2 bis 5 Hydroxylgruppen, wobei jedes Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe trägt.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat X in der Formel 1 die Bedeutung Sauerstoff. Es handelt sich insbesondere um Fettsäuren und Ester zwischen Carbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen. Bevorzugte Ester enthalten mindestens 10, insbesondere mindestens 12 Kohlenstoffatome. Bevorzugt ist ebenfalls, dass die Ester freie Hydroxylgruppen enthalten, die Veresterung des Polyols mit der Carbonsäure also nicht vollständig ist. Geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und höhere Alkoxylierungsprodukte, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin und höhere Kondensationsprodukte des Glycerins sowie Zuckerderivate. Auch weitere Heteroatome enthaltende Polyole wie Triethanolamin sind geeignet.

[0021] Ist X ein stickstoffhaltiger Rest, so sind Umsetzungsprodukte von Ethanolamin, Diethanolamin, Hydroxypropylamin, Dihydroxypropylamin, n-Methylethanolamin, Diglykolamin und 2-Amino-2-methylpropanol geeignet. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Amidierung, wobei auch die entstandenen Amide freie OH-Gruppen tragen. Als Beispiele seien Fettsäuremonoethanolamide, -diethanolamide und -N-methylethanolamide genannt.

[0022] R^3 steht vorzugsweise für einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder vorzugsweise für C_2 - bis C_{18} -Alkyl, insbesondere C_4 - bis C_{12} -Alkyl.

[0023] Das multifunktionelle Additiv kann in einer Ausführungsform als Komponente A Verbindungen der Formel 3 enthalten.



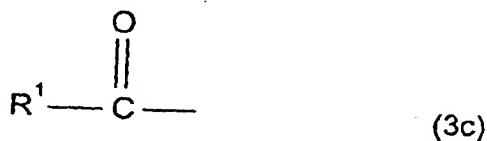
worin R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, R^{41} einen Rest der Formel 3a



und R^{42} einen Rest der Formel 3b



bedeutet, R^{43} für eine C_2 - bis C_{10} -Alkylengruppe steht, R^{44} Wasserstoff, Methyl, C_2 - bis C_{20} -Alkyl, einen Rest der Formel 3c



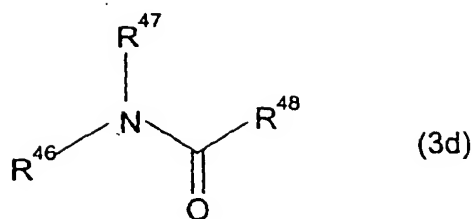
oder einen Alkoxyrest, und R^{45} H oder einen Rest der Formel 3c bedeutet, und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten, wobei vorzugsweise

- a) m und n nicht gleichzeitig null bedeuten, und
- b) die Summe aus m und n mindestens 1 und höchstens 20 ist.

[0024] R^{43} steht vorzugsweise für einen C_2 - bis C_8 -, insbesondere für einen C_2 - bis C_4 -Rest. Das Polyamin, von dem sich die aus R^{41} , R^{42} und dem sie verbindenden Stickstoffatom gebildete Struktureinheit ableitet, ist vorzugsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder ein höheres Homologes des Aziridins wie Polyethylenimin, sowie deren Mischungen. Teile der Aminogruppe können alkyliert sein. Ebenfalls geeignet sind Sternamine und Dendrimere. Darunter versteht man Polyamine mit im allgemeinen 2-10 Stickstoffatomen, die über $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppen miteinander verbunden sind und die in randständiger Position mit Acyl- oder Alkylresten abgesättigt sind.

[0025] R^{44} steht vorzugsweise für Wasserstoff, einen Acylrest oder für eine Alkoxygruppe der Formel $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, sowie deren Mischungen.

[0026] Als Amphiphil ebenfalls geeignet sind Verbindungen der Formel 3d



worin

R^{46} die Bedeutung von R^1 ,

R^{47} die Bedeutung von R^1 oder H oder $-(CH_2-CH_2-O)_p-H$ und

R^{48} die Bedeutung von R^2 haben können und

p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^{46} , R^{47} und R^{48} eine OH-Gruppe trägt. Als Beispiel sei γ -Hydroxybuttersäurealtglettamid genannt.

[0027] Die Amide werden im allgemeinen durch Kondensation der Polyamine mit den Carbonsäuren oder deren Derivaten wie Estern oder Anhydriden hergestellt. Es werden vorzugsweise 0,2 bis 1,5 mol, insbesondere 0,3 bis 1,2 mol, speziell 1 mol Säure pro Basenäquivalent eingesetzt. Die Kondensation erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 und 300°C, insbesondere zwischen 50 und 200°C unter Abdestillieren des Reaktionswassers. Dazu können Lösemittel, bevorzugt aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol und/oder kommerzielle Lösemittelgemische wie z. B. Solvent Naphtha, ® Shellisol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200 dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Die erfindungsgemäßen Produkte haben im allgemeinen einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,01 - 5 % und eine Säurezahl von weniger als 20 mg KOH/g, vorzugsweise weniger als 10 mg KOH/g.

[0028] y nimmt vorzugsweise die Werte 1 oder 2 an. Beispiele bevorzugter Verbindungsgruppen mit $y=2$ sind Derivate von Dimerfettsäuren und Alkenylbernsteinsäureanhydriden. Letztere können lineare wie auch verzweigte Alkylreste tragen, d.h. sie können sich von linearen α -Olefinen und/oder von Oligomeren niedriger C_3 - C_5 -Olefine wie Poly(propylen) oder Poly(isobutylen) ableiten.

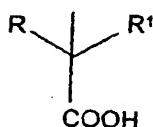
[0029] Bevorzugte Polyole haben 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Sie tragen vorzugsweise 2, 3, 4 oder 5 Hydroxylgruppen, jedoch nicht mehr als sie Kohlenstoffatome enthalten. Die Kohlenstoffkette der Polyole kann geradkettig, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten. Vorzugsweise ist sie gesättigt.

[0030] Bevorzugte Carbonsäuren, von denen sich die Verbindungen der Formel 1 ableiten lassen, oder die die Verbindungen der Formel 1 darstellen, haben 5 bis 40, insbesondere 12 bis 30 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise hat die Carbonsäure eine oder zwei Carboxylgruppen. Die Kohlenstoffkette der Carbonsäuren kann geradkettig, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise enthalten mehr als 50% der verwendeten Carbonsäuren (Mischungen) mindestens eine Doppelbindung. Beispiele bevorzugter Carbonsäuren umfassen Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Behensäure, sowie Carbonsäuren mit Heteroatomen wie Ricinolsäure. Weiterhin können Dimer- und Trimerfettsäuren, wie sie z. B. durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren zugänglich sind, sowie Alkenylbernsteinsäuren eingesetzt werden.

[0031] Als Komponente A werden in einer bevorzugten Ausführungsform Ether und Amine der Formel 2 eingesetzt. Dabei handelt es sich um Partialether von Polyolen wie z.B. Glycerinmonooctadecylether oder Hydroxylgruppen tragende Amine, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von Aminen der Formel R^1NH_2 oder R^1R^3NH mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zugänglich sind. Bevorzugt werden dabei 1-10, insbesondere 1-5 mol Alkylenoxid pro H-Atom des Stickstoffs eingesetzt.

[0032] Die im Terpolymer der Komponente B) enthaltenen Vinylester einer Carbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen ("kurzkettiger Vinylester") sind vorzugsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat.

[0033] Die weiterhin im Terpolymer der Komponente B) enthaltenen Vinylester von Neocarbonsäuren leiten sich von Neocarbonsäuren der Formel



ab, die insgesamt 8 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. R und R' sind lineare Alkylreste. Vorzugsweise handelt es sich bei den Neocarbonsäuren um Neononan-, Neodecan-, Neoundecan- oder Neododecansäure.

[0034] Die molaren Anteile der kurzkettigen Vinylester im Terpolymeren B) liegen vorzugsweise bei 8 bis 16 mol-%. Die molaren Anteile der Neocarbonsäurevinylester liegen vorzugsweise bei 1 bis 8 mol-%. Der Gesamtcomonomergehalt liegt zwischen 8 und 19, insbesondere zwischen 9 und 16 mol-%.

[0035] Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Additiv besonders geeignet sind Terpolymerisate gemäß der Erfindung mit einer nach ISO 3219 (B) bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 50 bis 5000 mPa·s, vorzugsweise 30 bis 1.000 mPa·s und insbesondere 50 bis 500 mPa·s.

Zur Herstellung der Terpolymerisate aus Ethylen, dem Vinylester einer aliphatischen linearen oder verzweigten Monocarbonsäure, die 2 bis 40 Kohlenstoffatome im Molekül enthält, und Neocarbonsäurevinylestern geht man von Gemischen der Monomeren aus.

[0036] Die Copolymerisation der Ausgangsstoffe erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5. Auflage, Vol. A21, Seiten 305 bis 413). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

[0037] Die gewünschte Schmelzviskosität der Terpolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Monomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methylalkylketone, Methylisobutylketone, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, angewandt.

Um für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Additiven geeignete Terpolymere zu erhalten, setzt man Monomerengemische ein, die außer Ethylen und gegebenenfalls einem Moderator 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% kurzkettigen Vinylester und 1 bis 40 Gew.-% Neocarbonsäurevinylester enthalten.

[0038] Mit der von der Zusammensetzung des Terpolymerisats abweichenden Zusammensetzung des Monomerengemischs trägt man der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomeren Rechnung. Die Polymerisate fallen als farblose Schmelzen an, die bei Raumtemperatur zu wachsartigen Feststoffen erstarren.

[0039] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennstoffölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive Paraffindispersatoren, sind Alkylphenol-Aldehydharze und Kammpolymere.

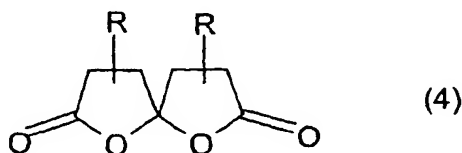
[0040] Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminosalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet. Im folgenden werden einige geeignete Paraffindispersatoren aufgeführt.

[0041] Die nachfolgend genannten Paraffindispersatoren werden zum Teil durch Reaktion von Verbindungen, die

eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x-E$ oder $-(CH_2)_n-NYZ$ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:

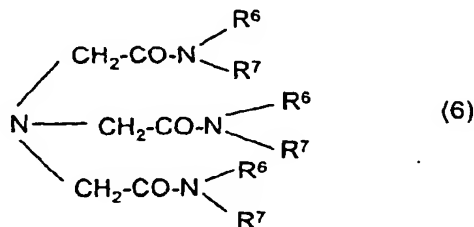
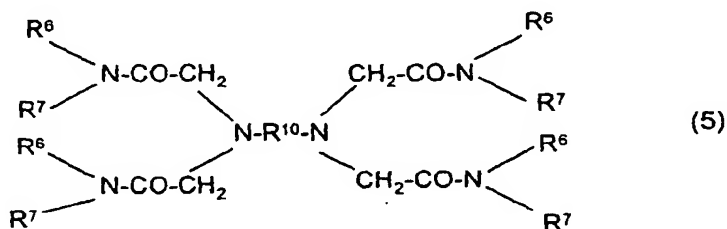


1. Umsetzungsprodukte von Alkenyl-spirobisactononen der Formel 4



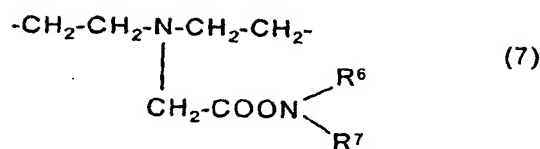
wobei R jeweils C_8 - C_{200} -Alkenyl bedeutet, mit Aminen der Formel $NR^6R^7R^8$. Geeignete Umsetzungsprodukte sind in EP-A-0 413 279 aufgeführt. Je nach Reaktionsbedingung erhält man bei der Umsetzung von Verbindungen der Formel (4) mit den Aminen Amide oder Amid-Ammoniumsalze.

2. Amide bzw. Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren mit sekundären Aminen der Formeln 5 und 6

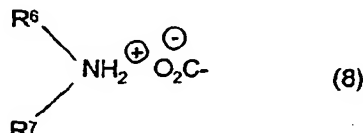


in denen

R^{10} einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder den Rest der Formel 7



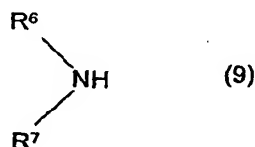
in der R⁶ und R⁷ insbesondere Alkylreste mit 10 bis 30, bevorzugt 14 bis 24 C-Atomen bedeuten, wobei die Amidstrukturen auch zum Teil oder vollständig in Form der Ammoniumsalzstruktur der Formel 8



vorliegen können.

Die Amide bzw. Amid-Ammoniumsalze bzw. Ammoniumsalze z.B. der Nitrilotriessigsäure, der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Propylen-1,2-diamintetraessigsäure werden durch Umsetzung der Säuren mit 0,5 bis 1,5 Mol Amin, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Amin pro Carboxylgruppe erhalten. Die Umsetzungstemperaturen betragen etwa 80 bis 200°C, wobei zur Herstellung der Amide eine kontinuierliche Entfernung des entstandenen Reaktionswasser erfolgt. Die Umsetzung muss jedoch nicht vollständig zum Amid geführt werden, vielmehr können 0 bis 100 Mol-% des eingesetztenamins in Form des Ammoniumsalzes vorliegen. Unter analogen Bedingungen können auch die unter B1) genannten Verbindungen hergestellt werden.

Als Amine der Formel 9



kommen insbesondere Dialkylamine in Betracht, in denen R⁶, R⁷ einen geradkettigen Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 24 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Im einzelnen seien Dioleylamin, Dipalmitinamin, Dikokosfettamin und Dibehenylamin und vorzugsweise Ditalgfettamin genannt.

3. Quartäre Ammoniumsalze der Formel 10

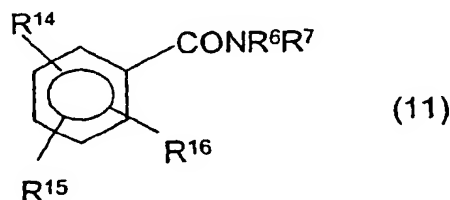


wobei R⁶, R⁷, R⁸ die oben gegebene Bedeutung haben und R¹¹ für C₁-C₃₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₃₀-Alkenyl, bevorzugt C₁-C₂₂-Alkenyl, Benzyl oder einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_n-R¹² steht, wobei R¹² Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel C(O)-R¹³ ist, mit R¹³ = C₆-C₄₀-Alkenyl, n eine Zahl von 1 bis 30 und X für Halogen, bevorzugt Chlor, oder ein Methosulfat steht.

Beispielhaft für derartige quartäre Ammoniumsalze seien genannt: Dihexadecyldimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Quaternisierungsprodukte von Estern des Di- und Triethanolamins mit langkettigen Fettsäuren (Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure und Fettsäuremischungen, wie Cocosfettsäure, Talgfettsäure, hydrierte Talgfettsäure, Tallölfettsäure), wie N-Methyltriethanolammoniumdistearylesterchlorid, N-Methyltriethanolammoniumdistearylestermethosulfat, N,N-Dimethyldietha-

anolammoniumdistearylesterchlorid, N-Methyltriethanolammonium-dioleylester-chlorid, N-Methyltriethanolammoniumtrilaurylestermethosulfat, N-Methyltriethanolammoniumtristearylestermethosulfat und deren Mischungen.

4. Verbindungen der Formel 11



in denen R^{14} für CONR^6R^7 oder $\text{CO}_2\text{H}_2\text{NR}^6\text{R}^7$ steht, R^{15} und R^{16} für H, CONR^{17}_2 , CO_2R^{17} oder OCOR^{17} , $-\text{OR}^{17}$, $-\text{R}^{17}$ oder $-\text{NCOR}^{17}$ stehen, und R^{17} Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl ist und mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist.

Bevorzugte Carbonsäuren bzw. Säurederivate sind Phthalsäure(anhydrid), Trimellit, Pyromellit(dianhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure(anhydrid), Maleinsäure(anhydrid), Alkenylbernsteinsäure(anhydrid). Die Formulierung (anhydrid) bedeutet, dass auch die Anhydride der genannten Säuren bevorzugte Säurederivate sind.

Wenn die Verbindungen der Formel (11) Amide oder Aminsalze sind, sind sie vorzugsweise von einem sekundären Amin, das eine Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltende Gruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält.

Es ist bevorzugt, dass R^{17} 10 bis 30, insbesondere 10 bis 22, z.B. 14 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise geradkettig oder an der 1- oder 2-Position verzweigt ist. Die anderen Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltenden Gruppen können kürzer sein, z.B. weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, oder können, falls gewünscht, mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Alkylgruppen schließen Methyl, Ethyl, Propyl, Hexyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Eicosyl und Docosyl (Behenyl) ein.

Des weiteren sind Polymere geeignet, die mindestens eine Amid- oder Ammoniumgruppe direkt an das Gerüst des Polymers gebunden enthalten, wobei die Amid- oder Ammoniumgruppe mindestens eine Alkylgruppe von mindestens 8 C-Atomen am Stickstoffatom trägt. Derartige Polymere können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Eine Art ist, ein Polymer zu verwenden, das mehrere Carbonsäure oder -Anhydridgruppen enthält, und dieses Polymer mit einem Amin der Formel NHR^6R^7 umzusetzen, um das gewünschte Polymer zu erhalten.

Als Polymere sind dazu allgemein Copolymere aus ungesättigten Estern wie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -Alkyl(meth)acrylaten, Fumarsäuredialkylester, $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -Alkylvinylethern, $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -Alkylvinylestern oder $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -Olefinen (linear, verzweigt, aromatisch) mit ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren reaktiven Derivaten, wie z.B. Carbonsäureanhydriden (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid) geeignet.

Carbonsäuren werden vorzugsweise mit 0,1 bis 1,5 mol, insbesondere 0,5 bis 1,2 mol Amin pro Säuregruppe, Carbonsäureanhydride vorzugsweise mit 0,1 bis 2,5, insbesondere 0,5 bis 2,2 mol Amin pro Säureanhydridgruppe umgesetzt, wobei je nach Reaktionsbedingungen Amide, Ammoniumsalze, Amid-Ammoniumsalze oder Imide entstehen. So ergeben Copolymere, die ungesättigte Carbonsäureanhydride enthalten, bei der Umsetzung mit einem sekundären Amin auf Grund der Reaktion mit der Anhydridgruppe zur Hälfte Amid und zur Hälfte Aminsalze. Durch Erhitzen kann unter Bildung des Diamids Wasser abgespalten werden.

Besonders geeignete Beispiele amidgruppenhaltiger Polymere zur erfindungsgemäßen Verwendung sind:

5. Copolymere (a) eines Dialkylfumarats, -maleats, -citraconats oder -itaconats mit Maleinsäureanhydrid, oder (b) von Vinylestern, z.B. Vinylacetat oder Vinylstearat mit Maleinsäureanhydrid, oder (c) eines Dialkylfumarats, -maleats, -citraconats oder -itaconats mit Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat.

Besonders geeignete Beispiele für diese Polymere sind Copolymere von Didodecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; Ditetradecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; Di-hexadecylfumarat, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid; oder den entsprechenden Copolymeren, bei denen anstelle des Fumarats das Itaconat verwendet wird.

In den oben genannten Beispielen geeigneter Polymere wird das gewünschte Amid durch Umsetzung des Polymers, das Anhydridgruppen enthält, mit einem sekundären Amin der Formel HNR^6R^7 (gegebenenfalls außer-

dem mit einem Alkohol, wenn ein Esteramid gebildet wird) erhalten. Wenn Polymere, die eine Anhydridgruppe enthalten, umgesetzt werden, werden die resultierenden Aminogruppen Ammoniumsalze und Amide sein. Solche Polymere können verwendet werden, mit der Maßgabe, dass sie mindestens zwei Amidgruppen enthalten. Es ist wesentlich, dass das Polymer, das mindestens zwei Amidgruppen enthält, mindestens eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält. Diese langkettige Gruppe, die eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe sein kann, kann über das Stickstoffatom der Amidgruppe gebunden vorliegen.

Die dafür geeigneten Amine können durch die Formel R^6R^7NH und die Polyamine durch $R^6NH[R^{19}NH]_xR^7$ wiedergegeben werden, wobei R^{19} eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine Alkyl- oder kohlenwasserstoffsubstituierte Alkylengruppe, und x eine ganze Zahl, vorzugsweise zwischen 1 und 30 ist. Vorzugsweise enthalten einer der beiden oder beide Reste R^6 und R^7 mindestens 10 Kohlenstoffatome, beispielsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

Beispiele geeigneter sekundärer Amine sind Diocetylamin und solche, die Alkylgruppen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthalten, beispielsweise Didocetylamin, Didodecylamin, Dicocosamin (d.h. gemischte C_{12} - C_{14} -Amine), Dioctadecylamin, Hexadecyloctadecylamin, Di-(hydriertes Talg)-Amin (annähernd 4 Gew.-% n - C_{14} -Alkyl, 30 Gew.-% n - C_{10} -Alkyl, 60 Gew.-% n - C_{18} -Alkyl, der Rest ist ungesättigt).

Beispiele geeigneter Polyamine sind N-Octadecylpropandiamin, N,N'-Dioctadecylpropandiamin, N-Tetradecylbutandiamin und N,N'-Dihexadecylhexandiamin. N-Cocospropylendiamin (C_{12}/C_{14} -Alkylpropylendiamin), N-Talgpropylendiamin (C_{16}/C_{18} -Alkylpropylendiamin).

Die amidhaltigen Polymere haben üblicherweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1000 bis 500 000, zum Beispiel 10 000 bis 100 000.

6. Copolymere des Styrols, seiner Derivate oder aliphatischer Olefine mit 2 bis 40 C-Atomen, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden, die mit Aminen der Formel HNR^6R^7 umgesetzt sind. Die Umsetzung kann vor oder nach der Polymerisation vorgenommen werden.

Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Copolymere von z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid ab. Sie können sowohl in Form ihrer Homopolymere als auch der Copolymeren eingesetzt werden. Als Comonomere sind geeignet: Styrol und Alkylstyrole, geradkettige und verzweigte Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, sowie deren Mischungen untereinander. Beispielsweise seien genannt: Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Ethylen, Propylen, n-Butylen, Diisobutylen, Decen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen. Bevorzugt sind Styrol und Isobuten, besonders bevorzugt ist Styrol.

Als Polymere seien beispielsweise im einzelnen genannt: Polymaleinsäure, ein molares, alternierend aufgebautes Styrol/Maleinsäure-Copolymer, statistisch aufgebaute Styrol/Maleinsäure-Copolymere im Verhältnis 10:90 und ein alternierendes Copolymer aus Maleinsäure und i-Buten. Die molaren Massen der Polymeren betragen im allgemeinen 500 g/mol bis 20 000 g/mol, bevorzugt 700 bis 2000 g/mol.

Die Umsetzung der Polymeren oder Copolymeren mit den Aminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 200°C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das Amin wird dabei in Mengen von ungefähr einem Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.h. ca. 0,9 bis 1,1 Mol/Mol, angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Werden größere Mengen als ein Mol angewandt, erhält man zum Teil Ammoniumsalze, da die Bildung einer zweiten Amidgruppierung höhere Temperaturen, längere Verweilzeiten und Wasserauskreisen erfordert. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung. Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen in Form des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amiden kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Mono- und Dicarbonsäure anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

7. Copolymere, bestehend aus 10 bis 95 Mol-% eines oder mehrerer Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate mit C_1 - C_{26} -Alkylketten und aus 5 bis 90 Mol-% einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wobei das Copolymere weitgehend mit einem oder mehreren primären oder sekundären Aminen zum Monoamid oder Amid/Ammoniumsalz der Dicarbonsäure umgesetzt ist.

Die Copolymeren bestehen zu 10 bis 95 Mol-%, bevorzugt zu 40 bis 95 Mol-% und besonders bevorzugt zu 60 bis 90 Mol-% aus Alkyl(meth)acrylaten und zu 5 bis 90 Mol-%, bevorzugt zu 5 bis 60 Mol-% und besonders bevorzugt zu 10 bis 40 Mol-% aus den olefinisch ungesättigten Dicarbonsäurederivaten. Die Alkylgruppen der Alkyl(meth)acrylate enthalten aus 1 bis 26, bevorzugt 4 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatome. Sie sind bevorzugt geradkettig und unverzweigt. Es können jedoch auch bis zu 20 Gew.-% cyclische und/oder verzweigte Anteile enthalten sein.

Beispiele für besonders bevorzugte Alkyl(meth)acrylate sind n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Tetradecyl(meth)acrylat, n-Hexadecyl(meth)acrylat und n-Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen davon.

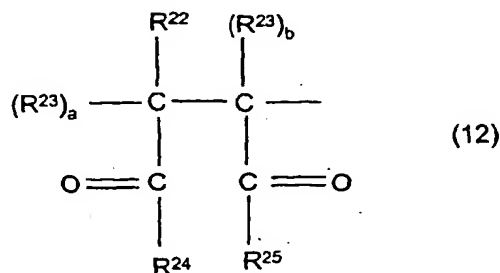
Beispiele ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Citraconsäure und Itaconsäure bzw. deren Anhydride sowie Fumarsäure. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Als Amine kommen Verbindungen der Formel HNR^6R^7 in Betracht.

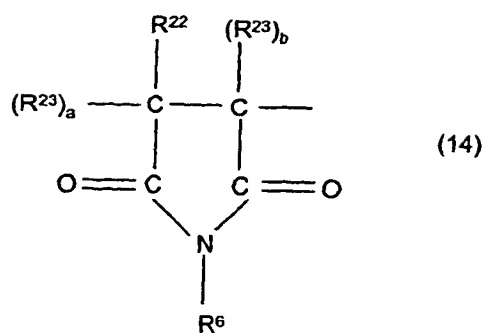
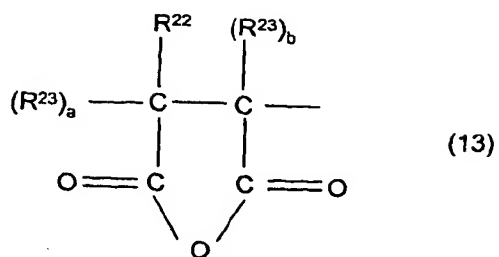
In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den (Meth)acrylaten copolymerisieren. Die Anhydridgruppen der Copolymeren können dann direkt mit den Aminen umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Polymeren mit den Aminen erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 200°C im Verlauf von 0,3 bis 30 Stunden. Das Amin wird dabei in Mengen von ungefähr einem bis zwei Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid, d.i. ca. 0,9 bis 2,1 Mol/Mol angewandt. Die Verwendung größerer oder geringerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil. Werden größere Mengen als zwei Mol angewandt, liegt freies Amin vor. Werden geringere Mengen als ein Mol angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt und man erhält eine dementsprechend verringerte Wirkung.

In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, wenn die Amid/Ammoniumsalzstruktur aus zwei unterschiedlichen Aminen aufgebaut wird. So kann beispielsweise ein Copolymer aus Laurylacrylat und Maleinsäureanhydrid zuerst mit einem sekundären Amin, wie hydriertem Ditalgfettamin zum Amid umgesetzt werden, wonach die aus dem Anhydrid stammende freie Carboxylgruppe mit einem anderen Amin, z.B. 2-Ethylhexylamin zum Ammoniumsalz neutralisiert wird. Genauso ist die umgekehrte Vorgehensweise denkbar: Zuerst wird mit Ethylhexylamin zum Monoamid, dann mit Ditalgfettamin zum Ammoniumsalz umgesetzt. Vorzugsweise wird dabei mindestens ein Amin verwendet, welches mindestens eine geradkettige, unverzweigte Alkylgruppe mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen besitzt. Es ist dabei nicht erheblich, ob dieses Amin am Aufbau der Amidstruktur oder als Ammoniumsalz der Dicarbonsäure vorliegt. Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Carboxylgruppen bzw. des Dicarbonsäureanhydrids mit Aminen zu den entsprechenden Amiden oder Amid/Ammoniumsalzen, kann es manchmal von Vorteil sein, die Monoamide bzw. Amid/Ammoniumsalze der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Dicarbonsäure anlagern können und dann keine Copolymerisation mehr möglich ist.

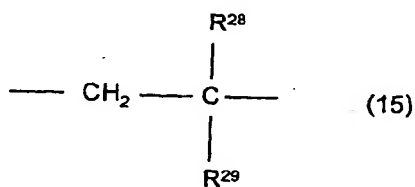
8. Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formeln 12 und/oder 14, sowie gegebenenfalls 13 enthalten, wobei die Struktureinheiten 13 von nicht umgesetzten Anhydridresten stammen,





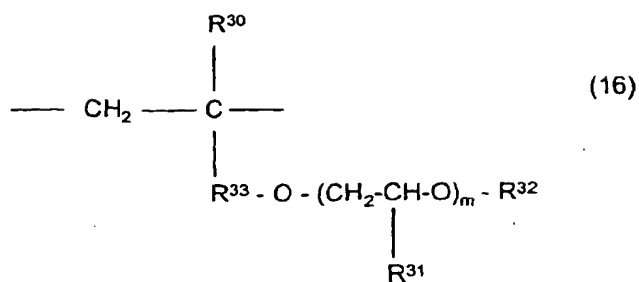
wobei

R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
 a, b gleich Null oder Eins und $a + b$ gleich Eins,
 R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und für die Gruppen $-\text{NHR}^6$, $\text{N}(\text{R}^6)_2$ und/oder $-\text{OR}^{27}$ stehen, und
 R^{27} für ein Kation der Formel $\text{H}_2\text{N}(\text{R}^6)_2$ oder H_3NR^6 steht,
 19 - 80 Mol-%, bevorzugt 39-60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 15



worin

R^{28} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und
 R^{29} $\text{C}_6\text{-C}_{60}$ -Alkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl bedeuten und
 1 - 30 Mol-%, bevorzugt 1 - 20 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 16



worin

R^{30} Wasserstoff oder Methyl,

R^{31} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl}$,

R^{33} $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl}$ en,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R^{32} $\text{C}_1\text{--C}_{24}\text{--Alkyl}$, $\text{C}_5\text{--C}_{20}\text{--Cycloalkyl}$, $\text{C}_6\text{--C}_{18}\text{--Aryl}$ oder ---C(O)---R^{34} , wobei

R^{34} $\text{C}_1\text{--C}_{40}\text{--Alkyl}$, $\text{C}_5\text{--C}_{10}\text{--Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_6\text{--C}_{18}\text{--Aryl}$,

enthalten.

Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete Substituenten der Alkyl- und Arylreste sind beispielsweise ($\text{C}_1\text{--C}_6$)-Alkyl, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und ($\text{C}_1\text{--C}_6$)-Alkoxy.

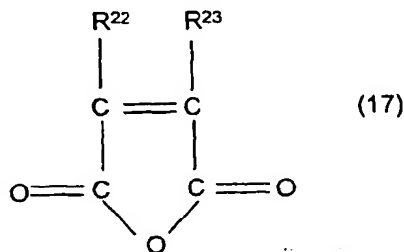
Alkyl steht hier für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest. Im einzelnen seien genannt: n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodecenyl, Tetrapropenyl, Tetradecenyl, Pentapropenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl und Eicosanyl oder Mischungen, wie Cocosalkyl, Talgfettalkyl und Behenyl.

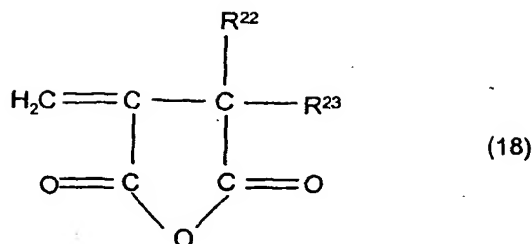
Cycloalkyl steht hier für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 5 - 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Aryl steht hier für einen gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

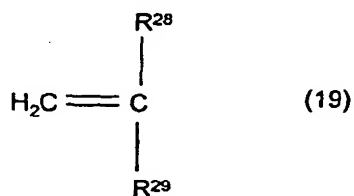
Die Terpolymere bestehen aus den bivalenten Struktureinheiten der Formeln 12 und 14 sowie 15 und 16 und ggf. 13. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Inhibierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen.

Im einzelnen leiten sich Struktureinheiten der Formeln 12 bis 14 von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 17 und 18



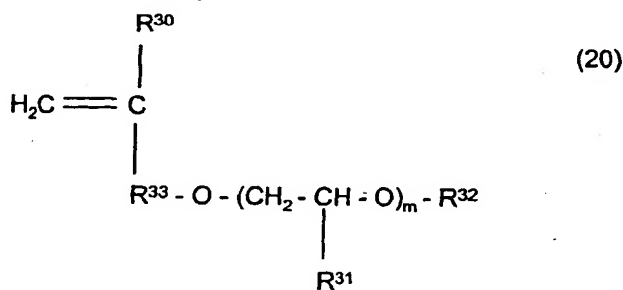


wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, ab. Die Struktureinheiten der Formel 15 leiten sich von den α,β -ungesättigten Verbindungen der Formel 19 ab.



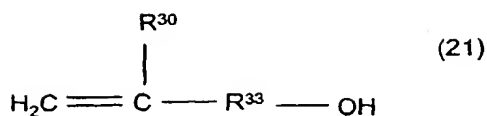
Beispielhaft seien die folgenden α,β -ungesättigten Olefine genannt: Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Diisobutylen und α -Olefine, wie Decen, Dodecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Octadecen, C_{20} - α -Olefin, C_{24} - α -Olefin, C_{30} - α -Olefin, Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl sowie deren Mischungen. Bevorzugt sind α -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen und Styrol, besonders bevorzugt sind α -Olefine mit 12 bis 20 C-Atomen.

Die Struktureinheiten der Formel 16 leiten sich von Polyoxyalkylenethern niederer, ungesättigter Alkohole der Formel 20 ab.



Bei den Monomeren der Formel 20 handelt es sich um Veretherungsprodukte ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) oder Veresterungsprodukte ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) von Polyoxyalkylenethern ($\text{R}^{32} = \text{H}$).

Die Polyoxyalkylenether ($\text{R}^{32} = \text{H}$) lassen sich nach bekannten Verfahren durch Anlagerung von α -Olefinoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an polymerisierbare niedere, ungesättigte Alkohole der Formel 21

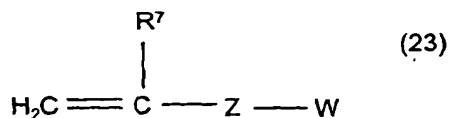


herstellen. Solche polymerisierbaren niederen ungesättigten Alkohole sind z.B. Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, wie 3-Buten-1-ol und 1-Buten-3-ol oder Methylbutenole, wie 2-Methyl-3-buten-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol und 3-Methyl-3-buten-1-ol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Allylalkohol.

Eine nachfolgende Veretherung dieser Polyoxyalkylenether zu Verbindungen der Formel 20 mit $\text{R}^{32} = \text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. aus J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, S. 357f(1977) bekannt. Diese Veretherungsprodukte der Polyoxyalkylenether lassen sich auch herstellen, indem man α -Olefinoxide, bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole der Formel 22



worin R^{32} gleich $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, nach bekannten Verfahren anlagert und mit polymerisierbaren niederen, ungesättigten Halogeniden der Formel 23



umsetzt, wobei W für ein Halogenatom steht. Als Halogenide werden bevorzugt die Chloride und Bromide eingesetzt. Geeignete Herstellungsverfahren werden z.B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, S.357f (1977) genannt. Die Veresterung der Polyoxyalkylenether ($\text{R}^{32} = -\text{C}(\text{O})-\text{R}^{34}$) erfolgt durch Umsetzung mit gängigen Veresterungsmitteln, wie Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen. Bevorzugt werden die Halogenide und Anhydride von $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -Alkyl-, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl- oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylcarbonsäuren verwendet. Die Veresterung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise 10 bis 100°C durchgeführt.

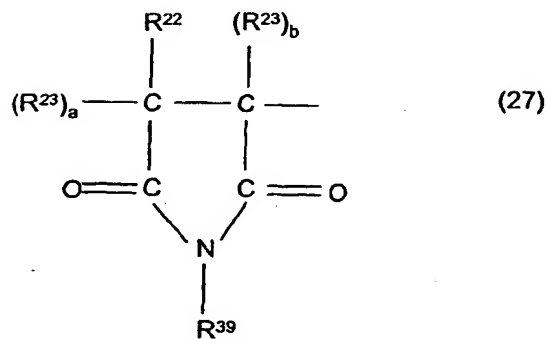
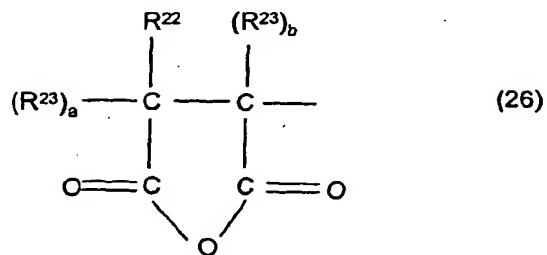
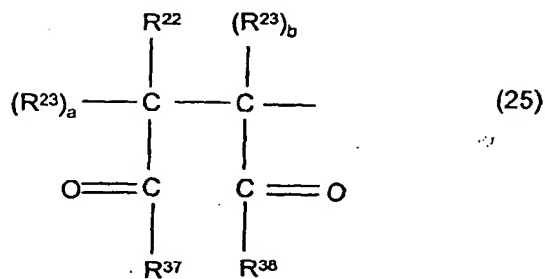
Bei den Monomeren der Formel 20 gibt der Index m den Alkoxylierungsgrad, d.h. die Anzahl der Mole an α -Olefin an, die pro Mol der Formel 20 oder 21 angelagert werden.

Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt: n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

Als zur Herstellung der Terpolymere geeignete sekundäre Amine seien beispielsweise genannt: Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

Die Terpolymeren besitzen K-Werte (gemessen nach Ubbelohde in 5 gew.-%iger Lösung in Toluol bei 25°C) von 8 bis 100, bevorzugt 8 bis 50, entsprechend mittleren Molekulargewichten (M_w) zwischen ca. 500 und 100.000. Geeignete Beispiele sind in EP 606 055 aufgeführt.

9. Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen und/oder Polyetheraminen mit Polymeren enthaltend Dicarbonsäureanhydridgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formeln 25 und 27 und gegebenenfalls 26



wobei

R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
 a, b gleich Null oder 1 und $a + b$ gleich 1,
 $\text{R}^{37} =$ $-\text{OH}$, $-\text{O}-[\text{C}_1-\text{C}_{30}\text{-Alkyl}]$, $-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{O}^\ominus\text{N}^+\text{R}^6\text{R}^7\text{H}_2$,
 $\text{R}^{38} =$ R^{37} oder NR^6R^{39}
 $\text{R}^{39} =$ $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$

mit

$\text{A} =$ Ethylen- oder Propylengruppe
 $x =$ 1 bis 50
 $\text{E} =$ H, $\text{C}_1-\text{C}_{30}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5-\text{C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_6-\text{C}_{30}\text{-Aryl}$

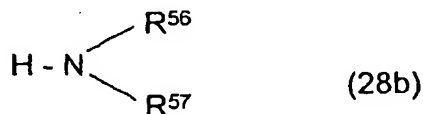
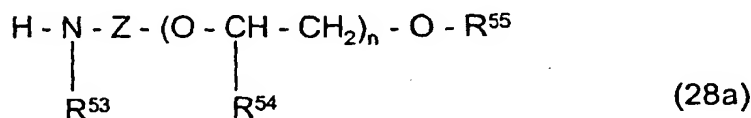
bedeuten, und

80 - 20 Mol-%, bevorzugt 60 - 40 Mol-% an bivalenten Struktureinheiten der Formel 15 enthalten.

Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten der Formeln 25, 26 und 27 von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der Formeln 17 und/oder 18 ab.

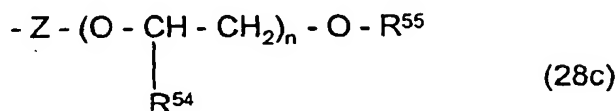
Die Struktureinheiten der Formel 15 leiten sich von den α,β -ungesättigten Olefinen der Formel 19 ab. Die vorgenannte Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste haben die gleichen Bedeutungen wie unter 8.

Die Reste R^{37} und R^{38} in Formel 25 bzw. R^{39} in Formel 27 leiten sich von Polyetheraminen oder Alkanolaminen der Formeln 28 a) und b), Aminen der Formel $NR^6R^7R^8$ sowie gegebenenfalls von Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ab.



Darin bedeuten

R^{53} Wasserstoff, C_6 - C_{40} -Alkyl oder



R^{54} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl

R^{55} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_5 - bis C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{30} -Aryl

R^{56} , R^{57} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{22} -Alkyl, C_2 - bis C_{22} -Alkenyl oder Z - OH

Z C_2 - bis C_4 -Alkylen

n eine Zahl zwischen 1 und 1000.

Zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 17 und 18 wurden vorzugsweise Gemische aus mindestens 50 Gew.-% Alkylaminen der Formel $HNR^6R^7R^8$ und höchstens 50 Gew.-% Polyetheraminen, Alkanolaminen der Formeln 28 a) und b) verwendet.

Die Herstellung der eingesetzten Polyetheramine ist beispielsweise durch reduktive Aminierung von Polyglykolen möglich. Des weiteren gelingt die Herstellung von Polyetheraminen mit einer primären Aminogruppe durch Addition von Polyglykolen an Acrylnitril und anschließende katalytische Hydrierung. Darüber hinaus sind Polyetheramine durch Umsetzung von Polyethern mit Phosgen bzw. Thionylchlorid und anschließende Aminierung zum Polyetheramin zugänglich. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheramine sind (z.B.) unter der Bezeichnung ®Jocamine (Texaco) kommerziell erhältlich. Ihr Molekulargewicht beträgt bis zu 2000 g/mol und das Ethylenoxid-/Propylenoxid-Verhältnis beträgt von 1:10 bis 6:1.

Eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung der Struktureinheiten der Formeln 17 und 18 besteht darin, dass anstelle der Polyetheramine ein Alkanolamin der Formel eingesetzt und nachfolgend einer Oxalkylierung unterworfen wird. Pro Mol Anhydrid werden 0,01 bis 2 Mol, bevorzugt 0,01 bis 1 Mol Alkanolamin eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 50 und 100°C (Amidbildung). Im Falle von primären Aminen erfolgt die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 100°C (Imidbildung).

Die Oxalkylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 und 170°C unter Katalyse von Basen, wie NaOH oder NaOCH₃, durch Aufgasen von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO). Üblicherweise werden pro Mol Hydroxylgruppen 1 bis 500, bevorzugt 1 bis 100 Mol Alkylenoxid zugegeben.

Als geeignete Alkanolamine seien beispielsweise genannt: Monoethanolamin, Diethanolamin, N-Methylethanolamin, 3-Aminopropanol, Isopropanol, Diglykolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und deren Mischungen.

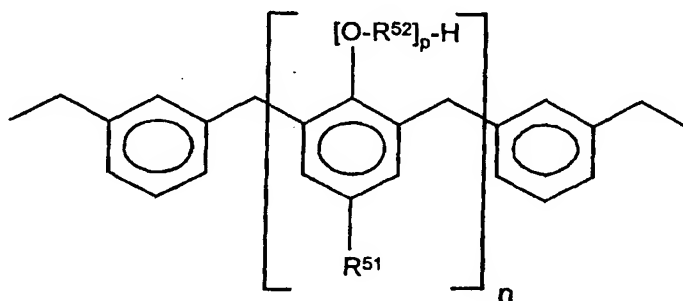
Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt: n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

Als sekundäre Amine seien beispielsweise genannt: Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicosfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

Als Alkohole seien beispielsweise genannt: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sek., tert.-Butanol, Octanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Talgfettalkohol, Behenylalkohol und deren Mischungen. Geeignete Beispiele sind in EP-A-688 796 aufgeführt.

10. Co- und Terpolymere von N-C₆-C₂₄-Alkylmaleinimid mit C₁-C₃₀-Vinylestern, Vinylethern und/oder Olefinen mit 1 bis 30 C-Atomen, wie z.B. Styrol oder α-Olefinen. Diese sind zum einen durch Umsetzung eines Anhydridgruppen enthaltenden Polymers mit Aminen der Formel H₂NR⁶ oder durch Imidierung der Dicarbonsäure und anschließende Copolymerisation zugänglich. Bevorzugte Dicarbonsäure ist dabei Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt sind dabei Copolymere aus 10 bis 90 Gew.-% C₆-C₂₄-α-Olefinen und 90 bis 10 Gew.-% N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid.

Zur Optimierung der Eigenschaften als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Additive ferner in Mischung mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel

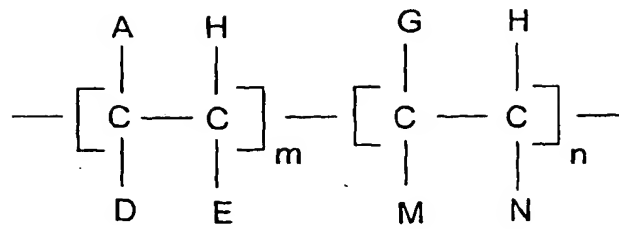


worin R⁵¹ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, [O-R⁵²] für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

Schließlich werden in einer weiteren Variante der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff).

Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆- bis C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Beispielsweise können Kammpolymere durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
 D H, CH₃, A oder R";
 E H oder A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
 N H; R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
 R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
 m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
 n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

[0042] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispersergatoren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0043] Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die Kaltfließ- und Schmiereigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen, alkoholischen Treibstoffen wie Methanol und Ethanol, sowie Mischungen aus alkoholischen Treibstoffen und mineralischen Ölen zu verbessern. Sie sind für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in solchen Mitteldestillaten verwendet, die höchstens 500 ppm, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten; die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäßen Additive werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Die Wirksamkeit der Mischungen ist dabei besser als aus den Einzelkomponenten und gegenüber den Mischungen gemäß dem Stand der Technik zu erwarten wäre. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Additivkombinationen unter Cold Blending-Bedingungen aus, wenn die Temperatur des Öls bei der Additivierung niedrig, d.h. unter 40°C, insbesondere unter 20°C und speziell unter 10°C liegt.

[0044] Die erfindungsgemäßen Additivkomponenten können Mineralölen oder Mineralöldestillaten getrennt oder in Mischung zugesetzt werden. Beim Einsatz von Mischungen haben sich Lösungen oder Dispersionen die 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, der Additivkombination enthalten bewährt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ® Shellisol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol-, ® ISOPAR- und ® Shellisol D-Typen. Durch die Additive in ihren Schmier- und/oder Kaltfließigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Additiv, bezogen auf das Destillat.

[0045] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern, Entwachsungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points. Die Zugabe dieser Additive zum Öl kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Additivkomponenten oder separat erfolgen.

[0046] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive als Lubricity-Enhancer und Kaltfließverbesserer wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0047]

Tabelle 1

Charakterisierung der Testöle					
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4	Testöl 5
Cloud Point (CP) (°C)	+ 1	- 9,6	- 3,2	- 4,3	- 26,8
Cold Filter Plugging Point (CFPP) (°C)	- 2	- 14	- 6	- 6	- 27
Pour Point (PP) (°C)	- 3	- 12	- 9	- 12	- 27
n-Paraffin-Gehalt (Gew.-%)	23	21,5	18,9	18,2	16,8
Siedebeginn (IBP) (°C)	163	172	187,9	186,9	185,8
Siedebereich 90 % - 20 % (K)	104	76,9	99,8	102,2	89,9
FBP-90 % (K)	27	18	24,2	19,0	21
Siedeende (FBP) (°C)	332	336	359,6	358,6	320,7
Dichte	0,828	0,831	0,8432	0,8417	0,8193
S-Gehalt (ppm)	290	35	54,2	478	6
HFRR-WSD (µm)	571	670	617	541	694
Average Differential Time (ADT)	5,3	4,2	6,1	5,9	4,5

[0048] Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgte gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

[0049] Das Löslichkeitsverhalten der Additive wird entsprechend dem British-Rail Test wie folgt bestimmt: 400 ppm einer auf 22°C temperierten Dispersion der Additivkombination werden zu 200 ml des auf 22°C temperierten Testöls (s. Tabelle 3) dosiert und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach 24 Stunden Lagerung bei +3°C wird erneut 15 Sekunden geschüttelt und anschließend bei 3°C in drei Portionen von je 50 ml über einen 1,6 µm-Glasfibernmicrofilter (i 25 mm; Whatman GFA, Best.-Nr. 1820025) filtriert. Aus den drei Filtrationszeiten T_1 , T_2 , und T_3 wird der ADT-Wert wie folgt berechnet:

$$ADT = \frac{(T_3 - T_1)}{T_2} \cdot 50$$

[0050] Ein ADT-Wert < 15 wird als Anhaltspunkt dafür angesehen, dass das Gasöl in normal kalter Witterung zufriedenstellend verwendbar ist. Produkte mit ADT-Werten > 25 werden als nicht filtrierbar bezeichnet.

[0051] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments durchgeführt. Die auf 22°C temperierten Additive werden dabei zu dem auf 22°C temperierten Öl dosiert und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach 24 Stunden Lagerung bei +3°C wird das Öl gemäß den Bedingungen des British-Rail-Tests filtriert und am Filtrat die Schmierwirkung im HFRR-Test bestimmt. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, No. 2, p. 217, 1986 und wird bei 60°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient (Friction) und Wear Scar (WSD) angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung.

Polymere:

[0052] Bei den Polymeren handelt es sich um Terpolymere aus Ethylen, einem kurzkettigen Vinylester und dem Vinylester einer Neocarbonsäure ("Neoester") der folgenden Art:

- Polymer A: Ethylen/Vinylacetat (Vergleich)
- Polymer B: Ethylen/Vinylacetat/Neodecansäurevinylester
- Polymer C: Ethylen/Ninylacetat/Neodecansäurevinylester

Polymer D: Ethylen/Vinylacetat/Neododecansäurevinylester
 Polymer E: Ethylen/Vinylpropionat/Neodecansäurevinylester

Tabelle 2:

Eigenschaften der Fließverbesserer-Polymere				
Polymer	Ethylengehalt mol-%	Vinylestergehalt mol-%	Neoestergehalt mol-%	V ₁₄₀ mPas
A	85,2	14,8	-	125
B	90	4	6	105
C	84,5	13	2,5	230
D	86	10	4	195
E	85	13	2	170

[0053] Für die anwendungstechnischen Tests wurden die Polymeren 50 %ig in Kerosin eingestellt.

[0054] Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mittels eines Rotationsviskosimeters (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C, in Übereinstimmung mit ISO 3219 (B).

Paraffindispersatoren:

[0055] Zur Verwendung als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Additive ferner in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden.

[0056] Bei dem eingesetzten Wachsdispersator (F) handelt es sich um eine Mischung aus 2 Teilen eines Terpolymers aus C_{14/16}-α-Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin und einem Teil Nonylphenol-Formaldehydharz.

[0057] Für die anwendungstechnischen Tests wurden beide Komponenten 50 %ig in Solvent Naphtha schwer eingestellt.

Amphiphile

[0058] Es wurden folgende öllösliche Amphiphile verwendet:

- Amphiphil 1: Glycerinmonooleat
- Amphiphil 2: Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, mit Diethylenglykol zweifach verestert gemäß Beispiel 1 aus WO-97/45507
- Amphiphil 3: Ölsäurediethanolamid
- Amphiphil 4: C₁₈H₃₅-O-CH₂-CH(OH)-CH₂OH
(C₁₈-Kette ist technischer Schnitt)
- Amphiphil 5: Ölsäure
- Amphiphil 6: Tallölfettsäure

Schmierwirkung und Kaltfließverbesserung

[0059] Zur Durchführung der erfindungsgemäßen und Vergleichsbeispiele wurden die genannten Kaltfließverbesserer-Polymere und gegebenenfalls zusätzlich der genannte Wachsdispersator mit den genannten Amphiphilen gemischt.

Tabelle 3: Wirksamkeit in Testöl 1

Amphiphil jeweils 100 ppm	Kaltfließverbesserer - Polymer, jeweils 200 ppm					
	A	B	C	D	E	ohne
1	WSD	301	293	315	312	342
	ADT	8,1	7,1	6,7	9,3	6,1
	CFPP	-8	-10	-11	-10	-1
2	WSD	275	268	253	293	296
	ADT	7,5	7,9	7,3	8,2	6,9
	CFPP	-9	-10	-10	-9	-1
3	WSD	263	265	270	283	275
	ADT	7,3	6,9	7,2	8,6	6,7
	CFPP	-10	-11	-10	-10	-2
4	WSD	325	310	312	325	330
	ADT	6,8	6,5	7,3	7,8	6,7
	CFPP	-9	-11	-10	-9	-1
5	WSD	287	258	280	301	312
	ADT	7,8	7,4	6,8	8,0	6,8
	CFPP	-9	-10	-10	-9	-2
6	WSD	306	298	324	310	342
	ADT	7,0	7,4	6,5	7,4	6,2
	CFPP	-9	-11	-10	-9	-1
ohne	WSD	560	545	557	560	571
	ADT	7,8	6,5	6,6	8,5	5,3
	CFPP	-9	-10	-9	-9	-2

Tabelle 4: Wirksamkeit in Testöl 2

Amphiphil jeweils 100 ppm	Kaltfließverbesserer - Polymer, jeweils 200 ppm					
	A	B	C	D	E	ohne
1	WSD	331	349	323	355	362
	ADT	6,2	5,9	5,5	6,9	5,1
	CFPP	-19	-21	-21	-18	-14
2	WSD	325	311	329	343	355
	ADT	5,9	5,8	5,3	6,1	4,9
	CFPP	-19	-21	-20	-19	-13
3	WSD	326	314	303	351	346
	ADT	5,5	6,1	5,6	6,3	4,7
	CFPP	-19	-20	-21	-20	-13
4	WSD	341	355	339	340	345
	ADT	5,5	6,0	5,8	6,6	4,8
	CFPP	-19	-20	-20	-19	-14
6	WSD	320	344	326	307	347
	ADT	5,4	5,6	5,2	4,7	4,1
	CFPP	-21	-18	-20	-21	-14
ohne	WSD	650	632	649	620	670
	ADT	6,3	6,1	5,4	6,8	4,2
	CFPP	-19	-21	-21	-19	-14

Tabelle 5: Wirksamkeit in Testöl 3

Kaltfließverbesserer - Polymer, jeweils 400 ppm					
Amphiphil jeweils 125 ppm	A	B	B + 150 ppm F	Ohne	
1	WSD	405	373	339	351
	ADT	26,5	7,3	7,9	7,1
	CFPP	-18	-20	-24	-6
6	WSD	416	343	325	358
	ADT	21,3	5,5	5,9	6,3
	CFPP	-19	-21	-24	-6
ohne	WSD	621	603	562	617
	ADT	25,9	6,5	6,9	6,1
	CFPP	-19	-21	-23	-6

Tabelle 6: Wirksamkeit in Testöl 4

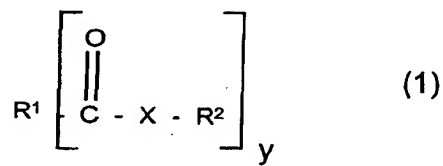
Kaltfließverbesserer - Polymer, jeweils 200 ppm				
Amphiphil jeweils 100 ppm	A	B	B + 150 ppm F	Ohne
1	WSD	378	341	385
	ADT	23,5	7,1	6,5
	CFPP	-17	-20	-6
6	WSD	425	385	391
	ADT	19,5	6,9	6,1
	CFPP	-19	-19	-6
ohne	WSD	538	534	541
	ADT	20,7	6,8	5,9
	CFPP	-18	-20	-6

Tabelle 7: Wirksamkeit in Testöl 5

Amphiphil jeweils 125 ppm	Kaltfließverbesserer - Polymer, jeweils 400 ppm			
		A	B	Ohne
1	WSD	431	395	386
	ADT	17,3	5,9	4,8
	CFPP	-36	-39	-27
6	WSD	425	383	379
	ADT	16,1	5,1	4,5
	CFPP	-38	-41	-28
ohne	WSD	663	672	684
	ADT	15,3	5,4	4,1
	CFPP	-38	-40	-27

Patentansprüche

1. Additive zur Verbesserung von Kaltfließ- und Schmiereigenschaften von Brennstoffölen, bestehend aus
- A) 5 - 95 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Amphiphils der Formel 1



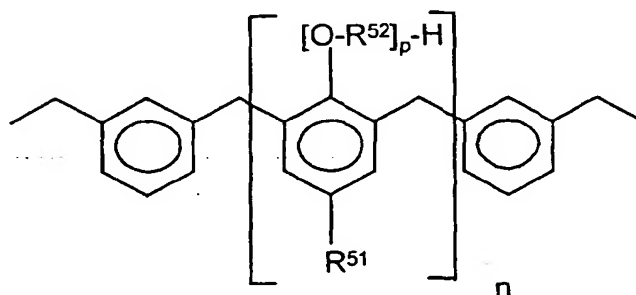
und/oder 2



worin R^1 einen Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder aromatischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, X NH , NR^3 , O oder S , $y = 1, 2, 3$ oder 4 , R^2 Wasserstoff oder einen Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R^3 einen Stickstoff und/oder Hydroxylgruppen tragenden Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet,

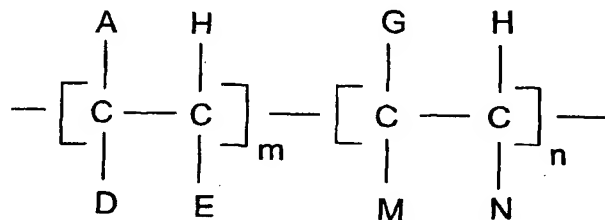
B) 5 bis 95 Gew.-% eines Terpolymers, enthaltend 10 bis 35 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Carbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen, 1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus dem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen, und Struktureinheiten aus Ethylen ad 100 mol-% mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 20 bis 10.000 mPas.

2. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 zusammen mindestens 15 Kohlenstoffatome enthalten.
3. Additive nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A) ein Ester einer Carbonsäure mit einem Polyol mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.
4. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 5 bis 40 Kohlenstoffatome umfasst.
5. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Bestandteil A um ein Fettsäurealkanolamin oder um ein Fettsäurealkanolamid handelt.
6. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere der Komponente B eine Schmelzviskosität bei 140°C von 50 bis 5000 mPas aufweisen.
7. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere der Komponente B) aus Neocarbonsäurevinylester die Vinylester der Neononan-, Neodecan- oder Neoundecansäure enthalten.
8. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteil A eine Fettsäure mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen ist.
9. Brennstofföle, enthaltend Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von Additiven nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur gleichzeitigen Verbesserung der Schmierwirkung und Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen.
11. Mischungen von Additiven gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit Paraffindispersatoren der Formel



EP 1 116 780 A1

worin R⁵¹ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, [O-R⁵²] für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht oder Kammpolymeren der Formel



worin

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH₃, A oder R";
- E H oder A;
- G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
- M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
- N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
- R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
- R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
- n eine Zahl zwischen 0 und 0,6 bedeuten, und wobei das Mischungsverhältnis

zwischen Additiv gemäß Anspruch 1 bis 7 und Paraffindispersgator oder Kammpolymer 1:10 bis 20:1 beträgt.



Eur päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 8082

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 857 776 A (CLARIANT GMBH) 12. August 1998 (1998-08-12)	1,2,4,6, 7,9,11	C10L1/14 C10L10/04
Y	* Seite 5, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 19 *	10	
X	EP 0 960 908 A (CLARIANT GMBH) 1. Dezember 1999 (1999-12-01)	1-4,6-9, 11	
Y	* Seite 3, Zeile 41 - Seite 6, Zeile 20; Tabelle 2 *	5,10	
Y	WO 96 21709 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;CAPROTTI RINALDO (GB); COLE ROY D (GB)) 18. Juli 1996 (1996-07-18) * Anspruch 1 *	5	
X	EP 0 900 836 A (CLARIANT GMBH) 10. März 1999 (1999-03-10)	1,3,6,7, 9,11	
Y	* Seite 4 - Seite 5 * * Seite 6, Zeile 31 *	10	
X	EP 0 892 012 A (CLARIANT GMBH) 20. Januar 1999 (1999-01-20)	1,2,4,6, 7,9,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Y	* Seite 5, Zeile 25 - Zeile 29; Anspruch 3 *	10	C10L
X	WO 99 61562 A (INFINEUM UK LTD ;INFINEUM USA LP (US)) 2. Dezember 1999 (1999-12-02)	1,2,4,7, 9,11	
Y	* Seite 9, Zeile 7 - Zeile 9 * * Seite 17, Zeile 31 - Zeile 32 * * Seite 19, Zeile 13 - Zeile 17 *	10	
D,Y	WO 95 33805 A (CAPROTTI RINALDO ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 14. Dezember 1995 (1995-12-14) * das ganze Dokument *	10	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Mai 2001	
		Prüfer De La Morinerie, B	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPC FORM 1502-01-92 (P.4073)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 8082

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 926 168 A (CLARIANT GMBH) 30. Juni 1999 (1999-06-30) * Seite 4, Zeile 39 * * Seite 5, Zeile 26 - Zeile 32 *	1-11	
A	DE 197 00 159 A (CLARIANT GMBH) 9. Juli 1998 (1998-07-09) * das ganze Dokument *	1-11	
D,A	EP 0 807 676 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD) 19. November 1997 (1997-11-19) * Seite 4, Zeile 25 *	5	
A	EP 0 493 769 A (HOECHST AG) 8. Juli 1992 (1992-07-08)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Mai 2001	Prüfer De La Morinerie, B
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP 0 12 8082 (1999-06-30) (1999-06-30)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 8082

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2001

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0857776 A	12-08-1998	DE 19700159 A	09-07-1998
		DE 19739272 A	11-03-1999
		CA 2226278 A	07-07-1998
		JP 10245575 A	14-09-1998
		NO 980064 A	08-07-1998
		US 5998530 A	07-12-1999
EP 0960908 A	01-12-1999	DE 19823565 A	02-12-1999
		JP 2000026672 A	25-01-2000
		NO 992519 A	29-11-1999
WO 9621709 A	18-07-1996	AT 177467 T	15-03-1999
		CA 2209497 A	18-07-1996
		DE 69601701 D	15-04-1999
		DE 69601701 T	11-11-1999
		EP 0802961 A	29-10-1997
		JP 10512008 T	17-11-1998
EP 0900836 A	10-03-1999	DE 19739271 A	11-03-1999
		CA 2246580 A	08-03-1999
		JP 11166186 A	22-06-1999
		NO 984119 A	09-03-1999
		SK 123098 A	13-04-1999
		US 6010989 A	04-01-2000
EP 0892012 A	20-01-1999	DE 19729056 C	03-12-1998
		CA 2242474 A	08-01-1999
		JP 11071485 A	16-03-1999
		NO 983133 A	11-01-1999
WO 9961562 A	02-12-1999	AU 4143199 A	13-12-1999
		EP 1088045 A	04-04-2001
WO 9533805 A	14-12-1995	AT 177139 T	15-03-1999
		AU 689274 B	26-03-1998
		AU 2790695 A	04-01-1996
		AU 719700 B	18-05-2000
		AU 6352898 A	11-06-1998
		CA 2192387 A	14-12-1995
		CN 1150446 A, B	21-05-1997
		DE 69508079 D	08-04-1999
		DE 69508079 T	19-08-1999
		DK 764198 T	04-10-1999
		EP 0764198 A	26-03-1997
		EP 0921183 A	09-06-1999
		EP 0899323 A	03-03-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 8082

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9533805 A		FI 964881 A	05-12-1996
		JP 3020609 B	15-03-2000
		JP 10501015 T	27-01-1998
		NO 965221 A	06-12-1996
		US 6096105 A	01-08-2000
		US 5772705 A	30-06-1998
		ZA 9504657 A	13-05-1996
EP 0926168 A	30-06-1999	DE 19757830 A	08-07-1999
		JP 11335420 A	07-12-1999
		NO 986076 A	25-06-1999
DE 19700159 A	09-07-1998	CA 2226278 A	07-07-1998
		EP 0857776 A	12-08-1998
		JP 10245575 A	14-09-1998
		NO 980064 A	08-07-1998
		US 5998530 A	07-12-1999
EP 0807676 A	19-11-1997	US 6086645 A	11-07-2000
		CA 2204806 A	17-11-1997
		JP 10053777 A	24-02-1998
		KR 228992 B	01-11-1999
		SG 74585 A	22-08-2000
EP 0493769 A	08-07-1992	DE 4042206 A	02-07-1992
		AT 129507 T	15-11-1995
		CA 2057464 A,C	30-06-1992
		DE 59106769 D	30-11-1995
		DK 493769 T	04-12-1995
		ES 2080227 T	01-02-1996
		FI 916080 A	30-06-1992
		JP 2064929 C	24-06-1996
		JP 4304212 A	27-10-1992
		JP 7074252 B	09-08-1995
		NO 178769 B	19-02-1996
		SG 43978 A	14-11-1997
		US 5254652 A	19-10-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82